

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/007411 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 29/141**,  
33/025

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Reitsötter,  
Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679  
München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/007599**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juli 2003 (14.07.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:  
102 31 942.1 15. Juli 2002 (15.07.2002) **DE**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056  
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **GÖBBEL**,  
Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn 33, 67169  
Kallstadt (DE). **GERLACH, Tili** [DE/DE]; Am Wei-  
densschlag 18, 67071 Ludwigshafen (DE). **WEGNER**,  
Günter [DE/DE]; Schillerstrasse 32, 67354 Römerberg  
(DE). **FUCHS, Hartwig** [DE/DE]; An der Froschlache  
23, 67063 Ludwigshafen (DE). **UNVERRICHT, Signe**  
[DE/DE]; Gartenfeldtrasse 23, 68169 Mannheim (DE).  
**SALDEN, Axel** [DE/DE]; Falbenhennenstrasse 11, 70180  
Stuttgart (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR CONTINUOUS HYDROGENATION OF CITRONELLAL TO FORM CITRONELLOL**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HYDRIERUNG VON CITRONELLAL ZU CITRONELLOL**

(57) Abstract: Disclosed is a method for selective hydrogenation of citronellal to form citronello, wherein a liquid phase in which the citronellal is dissolved and in which particles of a catalyst are suspended, said catalyst resulting in preferential hydrogenation of carbon-oxygen double bonds in relation to carbon carbon bonds, is guided in the presence of a gas containing hydrogen through a device which inhibits the transport of the catalyst particles.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citronello, bei dem man eine Flüssigphase, in der das Citronellal gelöst ist und in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den Transport der Katalysatorpartikel hemmt.

WO 2004/007411 A1

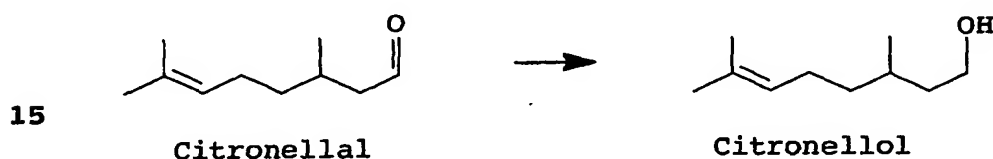
Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Citronellal zu Citronellol

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citronellol (Schema 1).

10

Schema 1



Citronellol findet als Riech- und Aromastoff Anwendung.

20 Die US 3,346,650 offenbart ein Verfahren Zur Herstellung von Citronellol durch Hydrierung eines Gemisches von Geraniol und Nerol an einem Kupferchromatkatalysator.

Katalytische Hydrierungen an heterogenen Katalysatoren werden  
25 vielfach unter Einsatz von Festbettreaktoren durchgeführt, um die Vorzüge einer kontinuierlichen Verfahrensführung zu erhalten. Allerdings müssen dafür speziell präparierte Katalysatoren hergestellt und eingesetzt werden, die bei Verlust der Aktivität - oft bereits nach kürzeren Standzeiten - in aufwändiger Weise ausgetauscht oder regeneriert werden müssen, was in der Regel nicht  
30 nur mit der Abstellung der Hydrieranlage, sondern auch der nachfolgenden Aufarbeitungsstufen verbunden ist.

Alternativ kann eine heterogen katalysierte Hydrierung in Form  
35 einer Suspensionsreaktion durchgeführt werden, wobei der Hydrierkatalysator durch Zufuhr mechanischer Energie z.B. in einem Rührkessel in einer Flüssigphase suspendiert wird, vgl. z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Band 13, 1997, S. 138, Verlag Chemie Weinheim. Eine Erhöhung der Energiezufuhr über  
40 den zur Suspendierung erforderlichen Betrag führt zu keiner nennenswerten Verbesserung des Stofftransports der zu hydrierenden

## 2

Moleküle an die Oberfläche der Katalysatorteilchen, da die erzielbare Relativgeschwindigkeit zwischen Katalysatorteilchen und Flüssigphase die Sedimentationsgeschwindigkeit nur unwesentlich übersteigt. Fließ- oder Wirbelbettreaktoren gestatten zwar höhere  
5 Relativgeschwindigkeiten, erfordern aber die Verwendung deutlich größerer Katalysatorteilchen, damit im Betrieb ein mehr oder weniger stark expandiertes Katalysatorbett vorliegt. Die geringere volumenbezogene Oberfläche größerer Katalysatorteilchen limitiert aber den Stoffumsatz und kompensiert so den Effekt der höheren  
10 Relativgeschwindigkeit.

Die EP-A 798 039 offenbart ein Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in einem Reaktor, der eine Flüssigphase enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist.  
15 Beschrieben wird die Hydrierung von Hydrodehydrolinalool zu Hydrolinalool und weiter zu Tetrahydrolinalool. Hydrodehydrolinalool enthält lediglich eine Dreifachbindung als zu hydrierende funktionelle Gruppe, so dass der Fachmann dieser Schrift keine Anregung bezüglich einer selektiven Hydrierung entnommen hätte.  
20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citronellol anzugeben, das die Vorteile einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute und eines einfachen Katalysatoraustausches vereint.

25 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren, bei dem man eine Flüssigphase, in der das Citronellal gelöst ist und in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung  
30 führt, welche den Transport der Katalysatorteilchen hemmt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine höhere Relativgeschwindigkeit der Flüssigphase gegenüber den Katalysatorteilchen  
35 erzeugt, weil der Transport der Katalysatorteilchen durch geeignete Mittel, wie Einbauten in einem Reaktor, gehemmt wird, d.h. die Partikel werden gegenüber der umgebenden Flüssigkeit stärker zurückgehalten. In Verbindung mit der hohen volumenbezogenen  
40 Oberfläche der suspendierten Partikel werden im Ergebnis hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt.

Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der EP-A 798 039 beschrieben.

## 3

Die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung weist vorzugsweise Öffnungen oder Kanälen auf, deren hydraulischer Durchmesser das 2- bis 2000-fache, insbesondere das 5- bis 500-fache, besonders bevorzugt das 5- bis 100-fache des mittleren 5 Durchmessers der Katalysatorteilchen beträgt.

Der hydraulische Durchmesser ist eine dem Fachmann geläufige Kenngröße zur Beschreibung des Äquivalentdurchmessers nicht-kreisrunder Kanalstrukturen. Der hydraulische Durchmesser einer 10 Öffnung ist als Quotient des 4-fachen Querschnitts der Öffnung und deren Umfang definiert. Bei Kanälen mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks lässt sich der hydraulische Durchmesser als

$$15 \quad \frac{2bh}{b + 2s}$$

beschreiben, worin b für die Basis, h für die Höhe und s für die Schenkellänge des Dreiecks steht.

20 Die Öffnungen oder Kanäle geeignete Vorrichtungen weisen im Allgemeinen einen hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, auf.

25 Üblicherweise verwendet man Katalysatorteilchen eines mittleren Durchmessers von 0,0001 bis 2 mm, bevorzugt von 0,001 bis 1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,1 mm.

Die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung 30 kann aus einer Schüttung, einem Gestrick, einer offenzelligen Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff z.B. Polyurethan oder Melaminharz, oder Keramik, oder einem Packungselement, wie es grundsätzlich, d.h. seiner geometrischen Form nach, bereits aus der Destillations- und Extraktionstechnik bekannt ist, bestehen. 35 Für Zwecke der vorliegenden Erfindung haben die Packungen jedoch grundsätzlich einen wesentlich, regelmäßig um den Faktor 2 bis 10 kleineren hydraulischen Durchmesser als vergleichbare Einbauten im Bereich der Destillations- und Extraktionstechnik.

40 Als Packungselemente eignen sich insbesondere Metallgewebepackungen bzw. Drahtgewebepackungen, z.B. der Bauart Montz A3, Sulzer BX, DX und EX. Anstelle von Metallgewebepackungen können auch Packungen aus anderen gewebten, gewirkten oder gefilzten Materialien verwendet werden. Weiterhin eignen sich Packungen ebener 45 oder gewellter Bleche, bevorzugt ohne Perforation oder andere größere Öffnungen, beispielsweise entsprechend den Bauarten Montz B1 oder Sulzer Mellapak. Vorteilhaft sind auch Packungen aus

## 4

Streckmetall, wie z.B. Packungen des Typs Montz BSH. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

## 5

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die der Flüssigphase zugewandten Oberflächen der Vorrichtung eine Rauigkeit im Bereich des 0,1 bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen, des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen auf. Bevorzugt sind Materialien, deren Oberflächen einen Mittelrauwert  $R_a$  (bestimmt nach DIN 4768/1) von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen. Eine entsprechende Oberflächenrauigkeit kann bei Verwendung von Drahtgewebepackungen aus Edelstahl durch thermische Behandlung in Gegenwart von Sauerstoff erreicht werden, z.B. indem man das Gewebe an der Luft bei einer Temperatur von etwa 800 °C tempert.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt im Allgemeinen bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar, bevorzugt 1 und 60 bar, besonders bevorzugt 1 und 50 bar. Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise zwischen 40 und 120°C, bevorzugt zwischen 60 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 70 und 90°C.

Vorzugsweise umfasst die Flüssigphase neben Citronellal ein inertes Verdünnungsmittel, insbesondere ein  $C_1$ - $C_6$ -Alkanol, besonders bevorzugt ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkanol, wie insbesondere Methanol. Weiter umfasst die Flüssigphase vorzugsweise außerdem Ammoniak, ein primäres, sekundäres und/oder tertiäres Amin, wovon tertiäre Amine, z.B. Tri( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)amine, insbesondere Trimethylamin, besonders bevorzugt sind. Die Konzentration an Citronellal in der Flüssigphase beträgt bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, die des Verdünnungsmittels 40 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 %, die des Ammoniaks/Amins 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%.

Als wasserstoffhaltiges Gas verwendet man in der Regel Wasserstoffgas mit einer Reinheit von wenigstens 99,5 Vol.-%. Es wird in wenigstens stöchiometrischer Menge, bezogen auf die in der Flüssigphase enthaltene Carbonylverbindung eingesetzt, meist in einem Überschuß von 1 bis 20 %.

## 40

Als Katalysator kann ein handelsüblicher Suspensionskatalysator verwendet werden, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fähig ist. Es eignen sich besonders solche Katalysatoren, die als Aktivkomponente mindestens Ruthenium enthalten. Neben Ruthenium kann der Katalysator auch weitere Aktivkomponenten, wie beispielsweise Eisen, enthalten. Der Katalysator

## 5

kann in metallischer und/oder oxidischer Form eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Aktivkomponenten auf einem Trägermaterial aufgebracht. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Kohlenstoff wie Graphite, Ruße oder

5 Aktivkohle. Aktivkohle ist aufgrund ihrer leichten Suspendierbarkeit bevorzugt. Der Gehalt an Ruthenium beträgt vorzugsweise 0,1 und 10 Gew.-%, der Gehalt an Eisen vorzugsweise 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

10

Das suspendierte Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken in die Flüssigphase eingebracht und darin verteilt werden.

15 Bei der den Transport der Katalysatorteilchen hemmenden Vorrichtung handelt es sich üblicherweise um Einbauten in einem Reaktor, die so angeordnet sind, dass das Reaktionsgemisch beim Passieren des Reaktors durch die Vorrichtung gezwängt wird, d.h. die Einbauten füllen in der Regel den gesamten freien Querschnitt des

20 Reaktors. Die Einbauten erstrecken sich vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise über die gesamte Ausdehnung des Reaktors in Strömungsrichtung der Flüssigphase.

Es eignen sich verschiedene Reaktorformen, wie Strahldüsenreakto-

25 ren, Blasensäulen oder Rohrbündelreaktoren. Davon sind eine vertikal angeordnete Blasensäule oder ein Rohrbündelreaktor, bei dem die Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind, besonders geeignet.

30 Das wasserstoffhaltige Gas und die Flüssigphase werden bevorzugt im Gleichstrom, vorzugsweise entgegen der Richtung der Schwerkraft, durch den Reaktor geführt. Die Gasphase wird beispielsweise mittels einer Injektordüse innig mit der Flüssigphase durchmischt. Die Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigphase betra-

35 gen vorzugsweise mehr als  $100 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , insbesondere 100 bis  $250 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , die der Gasphase vorzugsweise mehr als  $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$ , insbesondere 100 bis  $250 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Um ausreichend hohe Leerrohrgeschwindigkeiten zu erzielen, ist es bevorzugt, Teilströme der Gas- und Flüssigphase, die den Reaktor verlassen, zurückzuführen.

40

Die im Hydrier austrag suspendierten Katalysatorteilchen werden durch übliche Verfahren abgetrennt, z.B. durch Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration oder Querstromfiltration.

45

## 6

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen, bevorzugt verläuft sie jedoch kontinuierlich.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die beigefügte Figur und das nachstehende Beispiel näher veranschaulicht.

Figur 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Anlage mit einem Reaktor (Blasensäule) 1 mit einer Packung 2, die den Transport der Katalysatorteilchen hemmt. In den Reaktor 1 werden über die Leitungen 3 Flüssigkeit und über die Leitung 4 Wasserstoffgas eingeführt wird. Das Kreisgas 5 wird mittels der Mischdüse 6 mit Frischgas und der durch die Pumpe 14 im Kreis geführten Suspension 11 eingemischt. Der Reaktorausstrag wird über die Leitung 7 in das Abscheidegefäß 8 gefahren, in dem die Gasphase abgeschieden und über Leitung 9 abgeführt wird. Von dieser Gasmenge wird zur Begrenzung der Aufpegelung von gasförmigen Verunreinigungen ein Teilstrom über die Leitung 10 entnommen und die verbleibende Restmenge über die Leitung 5 in den Reaktor geführt. Der suspendierte Katalysator verbleibt im Reaktorsystem, indem er über einen Querstromfilter 12 zurückgehalten und nur katalysatorfreie Flüssigphase über die Leitung 13 austritt und entnommen wird. Über den Wärmetauscher 15 kann die Temperatur im Reaktorsystem gezielt eingestellt werden.

25 Figur 2 zeigt schematisch eine Lage eines gefalzten Gewebes. Erfindungsgemäß verwendbare Packungen werden erhalten, wenn mehrere dieser Lagen übereinander angeordnet werden. Jede Lage umfasst Kanäle mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks mit der Schenkellänge  $s$ , der Basis  $b$  und der Höhe  $h$ .

#### Beispiel 1

Man verwendete eine Anlage wie in Fig. 1 dargestellt, die eine mit einer Gewebepackung vom Typ Montz A1 1200 bestückte Blasensäule (3000 mm Länge, 27,3 mm Durchmesser) umfasste. Die Packung bestand aus übereinander angeordneten Lagen eines Gewebe von Edelstahldrähten, das so gefalzt war, dass Kanäle mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks gebildet werden, wobei die Schenkellänge 3,1 mm, die Basis 5,1 mm und die Höhe 1,8 mm betrug, entsprechend einem hydraulischen Durchmesser von 1,62 mm.

Als Zulauf diente ein Gemisch von 70 Gew.-% Citronellal, 27 Gew.-% Methanol und 3 Gew.-% Trimethylamin. In dem Zulauf wurde ein Ru/Fe-Kohle-Suspensionskatalysator suspendiert, der 5 % Ruthenium und 1 % Eisen auf Aktivkohle enthielt und eine mittlere

## 7

Korngröße von etwa 50  $\mu\text{m}$  aufwies. Die Reaktion erfolgte kontinuierlich unter einem Wasserstoffdruck von 20 bar und einer Temperatur von 80°C. Die Flüssigkeit mit dem suspendierten Katalysator und das Gas wurden mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 5 200  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$  von unten in den gepackten Reaktor eingebracht.

Der Umsatz betrug mehr als 95 % bei einer Selektivität von 96 % für Citronellol. Die Katalysatorbelastung betrug 40,2  $\text{kg}_{\text{Citronellal}}/\text{kg}_{\text{Rh}}\cdot\text{h}$ , die Raum-Zeit-Ausbeute 233  $\text{kg}_{\text{Citronellol}}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ .

10

15

20

25

30

35

40

45



## Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citro-  
nellol, bei dem man eine Flüssigphase, in der das Citronellal  
gelöst ist und in der Teilchen eines Katalysators suspendiert  
sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sau-  
erstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel-  
bindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen  
Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den Transport der  
Katalysatorteilchen hemmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Aktivkomponente des Ka-  
talsators Ruthenium enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die den Transport der  
Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung Öffnungen oder Kanä-  
len aufweist, deren hydraulischer Durchmesser das 2- bis  
2000-fache des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen  
beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
Katalysatorteilchen eines mittleren Durchmessers von 0,0001  
bis 2 mm verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
als die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vor-  
richtung eine Schüttung, ein Gestrück, eine offenzellige  
Schaumstruktur oder ein Packungselement verwendet.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
die Flüssigphase und das wasserstoffhaltige Gas mit einer  
Leerrohrgeschwindigkeit von mehr als 100 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h durch die den  
Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung führt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die  
der Flüssigphase zugewandten Oberflächen der Vorrichtung eine  
Rauigkeit im Bereich des 0,1 bis 10-fachen des mittleren  
Durchmessers der Katalysatorteilchen aufweisen.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die  
Flüssigphase außerdem ein inertes Verdünnungsmittel umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem Verdünnungsmittel um ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanol handelt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Flüssigphase außerdem Ammoniak, ein primäres, sekundäres und/oder tertiäres Amin umfasst.
11. Verfahren einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die Konzentration von Citonellal in der Flüssigphase 50 bis 90 Gew.-% beträgt.

15

20

25

30

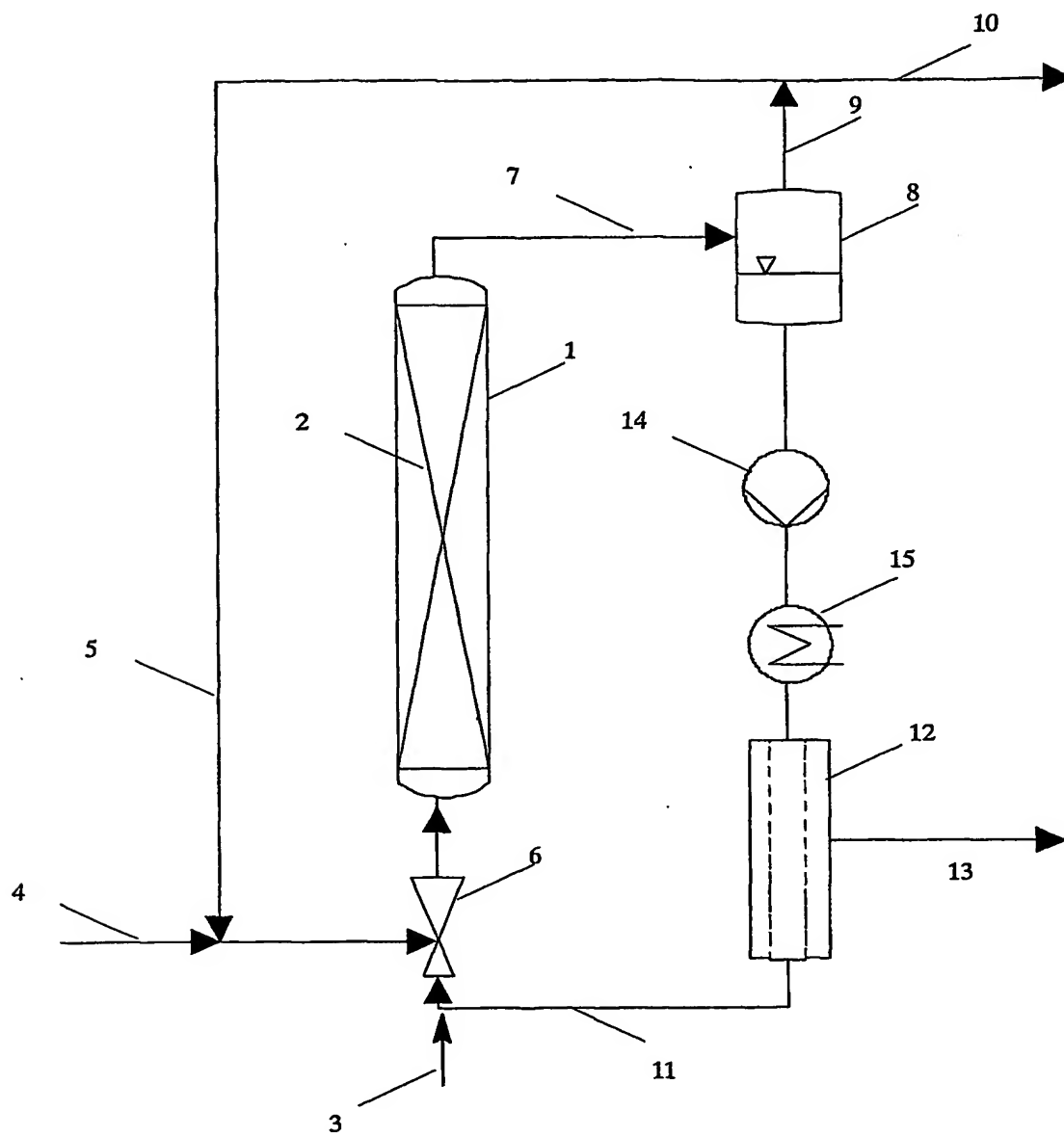
35

40

45

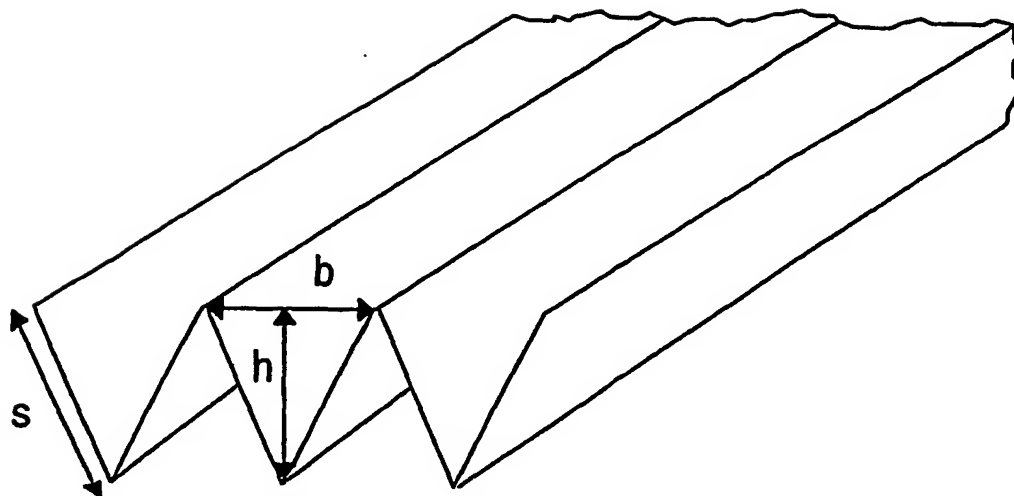
1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

/EP 03/07599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C29/141 C07C33/025

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 1 318 129 A (BASF AG) 11 June 2003 (2003-06-11) paragraphs '0009!', '0019!', '0024!', '0026!; claims 1,4,5,8,9,12-15 ---	1-10
Y	US 4 029 709 A (DE SIMONE ROBERT S ET AL) 14 June 1977 (1977-06-14) column 5, line 1 - line 9 column 5, line 38 -column 6, line 64 column 7, line 51 - line 52 column 7, line 63 -column 8, line 7; claims 1-5,10,11,13 --- -/--	1-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2003

Date of mailing of the international search report

09/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07599

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>US 5 939 589 A (KAIBEL GERD ET AL)  17 August 1999 (1999-08-17)  cited in the application  column 1, line 5 - line 11  column 1, line 49 - column 4, line 56;  claims 1-5; figures</p> <p>-----</p>	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07599

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1318129	A	11-06-2003	DE 10160141 A1	18-06-2003
			CN 1422834 A	11-06-2003
			EP 1318129 A2	11-06-2003
			JP 2003221351 A	05-08-2003
US 4029709	A	14-06-1977	BE 851504 A1	16-08-1977
			CH 622236 A5	31-03-1981
			DE 2706862 A1	18-08-1977
			ES 455999 A1	16-05-1978
			FR 2341547 A1	16-09-1977
			GB 1541982 A	14-03-1979
			IT 1076191 B	27-04-1985
			JP 52100405 A	23-08-1977
US 5939589	A	17-08-1999	NL 7701318 A	19-08-1977
			DE 19611976 A1	02-10-1997
			AT 243072 T	15-07-2003
			CA 2201014 A1	26-09-1997
			CN 1168812 A ,B	31-12-1997
			DE 59710290 D1	24-07-2003
			EP 0798039 A2	01-10-1997
			JP 10005575 A	13-01-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C29/141 C07C33/025

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	EP 1 318 129 A (BASF AG) 11. Juni 2003 (2003-06-11) Absätze '0009!', '0019!', '0024!', '0026!; Ansprüche 1,4,5,8,9,12-15 ---	1-10
Y	US 4 029 709 A (DE SIMONE ROBERT S ET AL) 14. Juni 1977 (1977-06-14) Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 9 Spalte 5, Zeile 38 - Spalte 6, Zeile 64 Spalte 7, Zeile 51 - Zeile 52 Spalte 7, Zeile 63 - Spalte 8, Zeile 7; Ansprüche 1-5,10,11,13 --- -/-	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 939 589 A (KAIBEL GERD ET AL) 17. August 1999 (1999-08-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 11 Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 4, Zeile 56; Ansprüche 1-5; Abbildungen -----	1-11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1318129	A	11-06-2003	DE	10160141 A1	18-06-2003
			CN	1422834 A	11-06-2003
			EP	1318129 A2	11-06-2003
			JP	2003221351 A	05-08-2003
US 4029709	A	14-06-1977	BE	851504 A1	16-08-1977
			CH	622236 A5	31-03-1981
			DE	2706862 A1	18-08-1977
			ES	455999 A1	16-05-1978
			FR	2341547 A1	16-09-1977
			GB	1541982 A	14-03-1979
			IT	1076191 B	27-04-1985
			JP	52100405 A	23-08-1977
US 5939589	A	17-08-1999	NL	7701318 A	19-08-1977
			DE	19611976 A1	02-10-1997
			AT	243072 T	15-07-2003
			CA	2201014 A1	26-09-1997
			CN	1168812 A ,B	31-12-1997
			DE	59710290 D1	24-07-2003
			EP	0798039 A2	01-10-1997
			JP	10005575 A	13-01-1998